

DIALOG(R)File 351: Derwent WPI
(c) 2008 The Thomson Corporation. All rights reserved.

0005730485

WPI Acc no: 1991-344742/

XRAM Acc no: C1991-148795

Flame retardant polyolefin resin compsn. - contg. finely divided and coarse particles of magnesium hydroxide

Patent Assignee: NIPPON PETROCHEMICALS CO LTD (NIPE)

Inventor: HARASHIGE M; KANEKO S; KAWAMURA T

Patent Family: 1 patents, 1 countries

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
JP 3231944	A	19911015	JP 199027993	A	19900207	199147	B

Priority Applications (no., kind, date): JP 199027993 A 19900207

Alerting Abstract JP A

Compsn. comprises (a) 100 pts. wt. polyolefin resin, and (b) 40-200 pts. wt. of magnesium oxide having an average particle dia. of 3-13 microns, measured by Microtruck (mfd. by Leeds & Northrup Co., U.S.A.), contg. 1-20 wt.% of finely divided particles having particle dia. of 1 micron or smaller and 1-25 wt.% of coarse particles having particle diameter of 17 microns or larger.

USE/ADVANTAGE - Compsn. is used for coating and insulation of electrical wire and cable and as packaging material, hose, film and injection moulded articles and is used as a master batch. The coated wire and cable are used in atomic plant, chemical plant, steel mills, petroleum plant, etc. Compsn. has good mechanical strength, flexibility, processability and improved acid resistance. The finely divided particles are well dispersed between the coarse particles.

Basic Derwent Week: 199147

⑪ 公開特許公報(A) 平3-231944

⑫ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)10月15日

C 08 L 23/00
C 08 K 3/22
5/00KEC
KEG7167-4J
7167-4J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全12頁)

⑭ 発明の名称 難燃性樹脂組成物

⑮ 特 願 平2-27993

⑯ 出 願 平2(1990)2月7日

⑰ 発 明 者 原 重 雅 浩 東京都世田谷区玉川4-4-7
 ⑱ 発 明 者 川 村 力 神奈川県横浜市鶴見区栄町通3-27-1
 ⑲ 発 明 者 金 子 智 神奈川県横浜市緑区荏子田2-25-9
 ⑳ 出 願 人 日本石油化学株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号
 ㉑ 代 理 人 弁理士 秋元 輝雄

明 細 書

1. 発明の名称

難燃性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) ポリオレフィン100重量部に対し、マイクロトラックを用いて測定した平均粒径が3～13μmであり、且つ1μm未満の微粒粉と17μmを越え50μm以下の粗粒粉を各々1～20wt%、1～25wt%含有する水酸化マグネシウムを、40～200重量部添加してなる難燃性樹脂組成物。

(2) 反応性化合物を0.5～20重量部添加してなる第1項記載の難燃性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はポリオレフィンに関し、更に詳しくは、高度の難燃性を有すると共に物理的特性、化学的特性などに優れた難燃性樹脂組成物に関するものである。

[従来技術]

ポリオレフィンは物理的特性、化学的特性など

に優れているので、押出成形、射出成形、回転成形などの種々の成形方法でフィルム、シート、パイプ、容器などに成形され、家庭用、工業用として広く使用されている。

しかしポリオレフィンは容易に燃えるため、これを難燃化する方法が従来から種々提案されており、最も一般的な方法はハロゲン系の難燃剤を配合添加する方法であるが、ハロゲン系難燃剤は燃焼時に有毒ガスを発生すると言う欠点があり、現在是有毒ガスの発生が少なく、低煙性である水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの無機系難燃剤が、無公害型の難燃剤として注目され需要が高まっている(例えば、特開昭51-132254号、同56-136832号、特開平1-234436号など)。

しかるに、従来市販されているポリオレフィンにおいては、これら無機系難燃剤の受容性が特に悪く、従って多くを添加することができないため、結果として高い難燃性を得ることができない。一方、難燃剤の添加量を増やすと機械的強

度や可撓性、加工性が低下するとともに、ケーブルなどに成形したとき、その表面に傷が付き易く、実用に供し得ないと言う欠点を有していた。
〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は上記の点に鑑み、ポリオレフィンの優れた機械的強度、可撓性、加工性、耐傷性などの特性を維持した状態で難燃性を高め、電線、ケーブル、パッキング、シール材、ホース類、フィルム、射出成形品などの用途やマスターバッチなどに広く適用可能とするものである。

〔課題を解決する手段〕

本発明の第1発明は、ポリオレフィン100重量部に対し、マイクロトラックを用いて測定した平均粒径が3~13 μ mであり、且つ1 μ m未満の微粒粉と17 μ mを越え50 μ m以下の粗粒粉を各々1~20wt%、1~25wt%含有する水酸化マグネシウムを、40~200重量部添加してなる難燃性樹脂組成物であり、第2発明が、前記第1発明に反応性化合物を0.5~20重量部添加してなる難燃性樹脂組成物である。

-3-

は、例えば密度0.860~0.910 g/cm³、示差走査熱量測定法(DSC)による最大ピーク温度(T_g)60℃以上、かつ好ましくは沸騰n-ヘキサン不溶分10重量%以上の性状を有する特定のエチレン- α -オレフィン共重合体であり、少なくともチタンおよび/またはバナジウムを含有する固体触媒成分と有機アルミニウム化合物とからなる触媒を用いて重合される。

該ULDPEは、直鎖状低密度ポリエチレンとエチレン- α -オレフィン共重合体ゴムとの中間の性状を示すポリエチレンを指す。直鎖状低密度ポリエチレンが示す高結晶部分とエチレン- α -オレフィン共重合体ゴムが示す非晶部分とを合わせ持つ樹脂であって、前者の特徴である機械的強度、耐熱性などと、後者の特徴であるゴム状弾性、耐低温衝撃性などがバランスよく共存しており、本発明に用いるときは極めて有用である。

該 α -オレフィンとしてはプロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1、ドデセン-1などを

本発明に用いるポリオレフィンとしては超低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、オレフィン系ゴム、ポリプロピレン、ポリブテンなどいずれでも良いが、難燃剤として含有する水酸化マグネシウムや他の充填剤などの受容性、相溶性などの観点から軟質ポリオレフィンであることが望ましい。

軟質ポリオレフィンとしては超低密度ポリエチレン、エチレン-ビニルエステル共重合体、エチレン- α 、 β -カルボン酸またはその誘導体との共重合体、エチレン-プロピレンランダム共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-ジエンランダム共重合体ゴムなどのオレフィン系ゴム、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン-ブテン-1ランダム共重合体などの α -オレフィン相互共重合体、およびこれらの混合物からなる群から選択されたものであるのがとりわけ好ましい。

上記超低密度ポリエチレン(ULDPE)と

-4-

挙げることができる。

該エチレン- α 、 β -不飽和カルボン酸またはその誘導体との共重合体としては、エチレン- α 、 β -不飽和カルボン酸共重合体、エチレン- α 、 β -不飽和カルボン酸エステル共重合体、その金属塩、アミド、イミドなどが挙げられるが、好ましくは高圧ラジカル重合法で製造されるエチレン50~99.5重量% α 、 β -不飽和カルボン酸もしくはエステル0.5~50重量%、および他の共重合可能な不飽和単量体0~49.5重量%、からなる共重合体が好ましい。

α 、 β -不飽和カルボン酸もしくはエステルの具体的な例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸などの不飽和カルボン酸類、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、メタクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸n-ブチル、アクリル

-6-

-5-

ル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸ステアリル、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノエチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、フマル酸モノメチルエステル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルなどの不飽和カルボン酸エステル類を挙げることができる。この中でも特に好ましいものとして(メタ)アクリル酸アルキルエステルを挙げることができる。更に好ましくはアクリル酸エチルを挙げることができる。

金属塩としてはナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、リチウム塩、アルミニウム塩、マグネシウム塩、亜鉛塩などを挙げられる。

該エチレン-ビニル共重合体は、高圧ラジカル重合法で製造されるエチレンを主成分とするプロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、カブロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオール酢酸ビニ

-7-

い。

この二つのゴムは、他のゴム状物質に比べて熱可塑性にすぐれ、熔融混練による分散が容易であり、SBR、イソプレングム、ニトリルゴムあるいはブタジエンゴムなどと比較すると独特の臭気を有しない点、あるいはペレット状で入手できるために、配合する際の計量や取扱いが容易であり、かつ組成物製造装置の形式についても選択の自由度が大きいことなど、操作上の利点を有することが挙げられる。

上記エチレン-プロピレン-ジエンランダム共重合体ゴムのジエン成分については、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1,4-シクロヘキサジエンなどいずれも使用できる。

またこれらのゴム状物質のムーニー粘度は(MLV₁₊₁₀₀) 10~100の範囲のものがよく、好ましくは(MLV₁₊₁₀₀) 20~90である。(MLV₁₊₁₀₀) 10以下のものを使用すると、耐衝撃性の改良効果がほとんど得られず、(MLV₁₊₁₀₀) 100以上の物である

-8-

ルなどのビニルエステル単量体との共重合体である。これらの中でも特に好ましいものとしては、酢酸ビニルを挙げることができる。エチレン50~99.5重量%、ビニルエステル0.5~50重量%、他の共重合可能な不飽和単量体0~49.5重量%からなる共重合体が好ましい。

これらの共重合体の具体例としては、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン-メタクリル酸グリシジル-アクリル酸エチル共重合体あるいはこれらの金属塩(アイオノマー)などが挙げられる。これらの共重合体は混合して使用しても良い。

該オレフィン系ゴムとしては、エチレン-プロピレン-ジエンランダム共重合体ゴム、エチレン-プロピレンランダム共重合体ゴムが特に好まし

-8-

と、マトリックス樹脂への分散が悪い。

該プロピレン系あるいはブテン系軟質ポリオレフィン系はチーグラー系触媒を用いて製造されるプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体、ブテン-1- α -オレフィンランダム共重合体などであり低結晶性乃至非結晶性ポリオレフィンである。

さらに本発明においては、イソブテンゴム、ブタジエンゴム、1,2-ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンランダム共重合体ゴム、クロロブレンゴム、ニトリルゴム、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体ゴム、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体ゴムなどを添加して使用しても良い。

本発明の難燃性樹脂組成物においては、難燃剤として水酸化マグネシウムが使用される。周知のように水酸化マグネシウムは加熱されると酸化マグネシウムと水に分解し、水を放出する性質を持っているため、易燃性であるポリオレフィンを難燃化させることができる。このような性質を持つ水

-10-

酸化マグネシウムは、第1図A1およびA2に示すようにマイクロトラック粒度分析計(米国の Leeds & northrup社により開発された機器)を用いて測定した平均粒径が3~13 μ mの間、特に好ましくは5~11 μ mの範囲にあり且つ1 μ m未満の微粒粉と17 μ mを超え50 μ m以下の粗粒粉を各々1~20wt%、1~25wt%含有するように整粒されて使用される。平均粒径を3 μ m以上、特に好ましくは5 μ m以上とする理由は、水酸化マグネシウムをポリオレフィンに配合添加する際の分散性を高めるため、従来の微粒子を用いた時と同等の機械的特性、加工性を保持し、表面に大きな粒子があるため微粒子品と比べ表面付近の水酸化マグネシウムの表面積が小さくなり、耐酸性、傷付き、折り曲げ白化等が良くなる。このような従来使用の水酸化マグネシウムが持つ欠点を解決するため、平均粒径は3 μ m以上とするが、平均粒径が13 μ mを超えると成形時に樹脂の流動性が低下するため、十分に長い時間を掛けて成形しないと種々の欠陥が発生し易くなる。したがって、本発明

-11-

い。

上記粒度分布を持つ水酸化マグネシウムを得る具体的方法としては、例えば天然に産出するブルース石を粉砕して得ることができる。粉砕方法、粉砕装置によっては粉砕のままでも上記粒度分布となるが、特定の粒度で篩いにかけたり、あるいは特定の粒度のものを加えるなどして整粒したものであっても良い。

なお、本発明においては水酸化マグネシウムは整粒されて用いられるので、ポリオレフィンとの相溶性および分散性を向上させたり、添加量を増やすなどのために、ステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸などの脂肪酸、またはその金属塩、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、またはそれらの変性物、有機シラン、有機ボラン、有機チタネートなどによる表面処理は特に必要としないが、併用を妨げるものではない。

第2の発明において用いる反応性化合物とは、カルボン酸基、カルボン酸エステル基または酸無水基含有モノマー、エポキシ基含有モノマー、と

においては所望の形状を有する成形品を安価に且つ効率良く製造できるように、水酸化マグネシウムの平均粒径は3~13 μ mの範囲のものを使用する。更に、本発明に使用する水酸化マグネシウムは、17 μ mを超え50 μ m以下の粗粒粉を1~25wt%含有する。しかし、50 μ mを超える異常に大きい水酸化マグネシウムがあると、樹脂組成物は均質性を失って成形性が劣化するため、最大粒径は50 μ m以下に抑える必要がある。また、1~20wt%の範囲で含有する1 μ m未満の微粒粉は、これより粗い水酸化マグネシウムの間に適度に分散するため、潤滑効果とトータルの添加量を増加させる効果がある。そして上記粒度に整粒された水酸化マグネシウムは、ポリオレフィン100重量部に対して40~200重量部の割合で配合添加される。水酸化マグネシウムの添加量が40重量部未満ではポリオレフィンを難燃化する効果が小さく、200重量部を超えて添加すると粒度調整されていても樹脂組成物の機械的強度と伸びが低下し、可塑性が失われて脆くなるので好ましくない

-12-

ドロキシ基含有モノマー、アミノ基含有モノマー、多官能モノマー、アルケニル環状イミノエーテル誘導体、不飽和シラン化合物、不飽和チタネート化合物など、およびこれらの反応性化合物から選ばれた少なくとも1種の官能基を含むポリオレフィン系樹脂からなる群から選択されてなる化合物であり、ポリオレフィンおよび/または水酸化マグネシウムとグラフト反応やカップリング反応を行い、水酸化マグネシウムとポリオレフィンとの相溶性を高める働きをするものであり、単独で添加することもできるし、複合して添加することもできる。

なお、カルボン酸基、カルボン酸エステル基または酸無水基含有モノマーとしては、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸などの α 、 β -不飽和ジカルボン酸、アクリル酸、メタクリル酸、ブラン酸、クロトン酸、ビニル酢酸、ペンテン酸などの不飽和モノカルボン酸、あるいはこれら α 、 β -不飽和ジカルボン酸または不飽和モノカルボン酸のエステルまたは無水物が挙げられ

-14-

-13-

る。

エポキシ基含有モノマーとしては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸モノグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸ジグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸トリグリシジルエステルおよび α -クロロアリル、マレイン酸、クロトン酸、フマル酸などのグリシジルエステル類またはビニルグリシジルーエーテル、アリルグリシジルーエーテル、グリシジルーオキシエチルビニルーエーテル、スチレン- p -グリシジルーエーテルなどのグリシジルーエーテル類、 p -グリシジルスチレンなどが挙げられるが、特に好ましいものとしてはメタクリル酸グリシジル、アリルグリシジルーエーテルを挙げることができる。

ヒドロキシル基含有モノマーとしては1-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

-15-

ここで n は1、2および3であり、好ましくは2および3、より好ましくは2である。また、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R はそれぞれ $C_1 \sim C_{12}$ の不活性なアルキル塩および/または水素を示し、アルキル基にはそれぞれ不活性な置換基があってもよい。ここでいう不活性とはグラフト反応やその生成物の機能に悪影響を及ぼさないことを意味する。また R は同一である必要はない。好ましくは、 $R^1 = R^2 = H$ 、 $R^3 = H$ 、あるいは $R^3 = CH_3$ 、 $R = H$ 、すなわち、2-ビニルおよび/または2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-ビニルおよび/または2-イソプロペニル-5、6-ジヒドロ4H-1、3-オキサヘプテンである。これらは単独でも混合物でも良い。この中でも特に2-ビニルおよび/または2-イソプロペニル-2-オキサゾリンが好ましい。

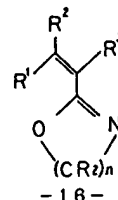
不飽和シラン化合物としてはビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセチルシラン、ビニルトリクロロシランなどが挙げられる。

-17-

アミノ基含有モノマーとしては、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

多官能モノマーとしては、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレートなどに代表される多官能性メタクリレートモノマー類、ジビニルベンゼン、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレート、ビニルブチラートなどに代表される多官能性ビニルモノマー類、 N 、 N' - m -フェニレンビスマレイミド、 N 、 N' -エチレンビスマレイミドに代表されるビスマレイミド類、 p -キノンジオキシム類などのジオキシム類などが挙げられる。

アルケニル環状イミノエーテル誘導体とは、以下に示す構造式で表わされる化合物であり、



不飽和チタネート化合物としてはテトライソプロピルチタネート、テトラ- n -ブチルチタネート、テトラキス(2-エチルヘキソキシ)チタネート、チタンラクテートアンモニウム塩などが挙げられる。

これらの反応性化合物から選ばれた少なくとも1種の官能基を含むポリオレフィン系樹脂としては、反応性化合物によってグラフト変性したポリオレフィンか、あるいは反応性化合物と共重合可能なオレフィン系単量体との共重合体がある。

例えば α 、 β 不飽和カルボン酸またはその誘導体、アルケニル環状イミノエーテル誘導体等を含むポリオレフィンとしては、ポリオレフィンに該無水マレイン酸等の α 、 β 不飽和カルボン酸またはその誘導体、アルケニル環状イミノエーテル誘導体をラジカル開始剤などを用いてグラフト変性したものがある。

これらの反応性化合物をグラフトするポリオレフィンとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、オレフィン系ゴム、前記エチレ

-18-

ン共重合体など及びこれらの混合物がある。

反応性化合物と共重合可能な単量体も特に限定されるものではなく、エチレン、プロピレン、ブテン-1などの α -オレフィン類、スチレン、 α -メチルスチレンなどのオレフィン系芳香族化合物類、ブタジエン、イソプレンなどのオレフィン系ジエン類、 α 、 β -不飽和カルボン酸もしくは誘導体、ビニルエステル類などがある。

反応性化合物は前記ポリオレフィンの全量、または一部と予めグラフト反応またはカップリング反応させて添加しても良いし、ポリオレフィンとは事前に何ら反応させることなく単独で添加することもできる。

これら反応性化合物は単体もしくは複合してポリオレフィン100重量部（または水酸化マグネシウム1~200重量部）に対して0.5~20重量部添加される。反応性化合物によってグラフト変性したポリオレフィンか、あるいは反応性化合物と共重合可能なオレフィン系単量体との共重合体の場合は、反応性化合物に換算して0.5~

-19-

上記②高級脂肪酸およびそのエステル、アミド、金属塩としては、エルカ酸、オレイン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、リノール酸、リノレン酸、ソルビタン脂肪酸、ジグリセリン脂肪酸、ペンタエリスリトール脂肪酸、ジペンタエリスリトール脂肪酸、ポリオキシエチレン脂肪酸などの高級脂肪酸；ステアリン酸ブチル、ステアリン酸モノグリセリド、オレイン酸モノグリセリド、12-オキシステアリン酸、ポリオキシエチレン(5)グリセリンモノステアレート、ポリオキシエチレン(20)グリセリンモノステアレート、ポリオキシエチレン(5)モノステアレートなどの高級脂肪酸エステル類；エルカ酸アミド、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、エチレンヒドロキシルステアラミド、メチレンビスステアラミド、エチレンビスステアラミド複合型アミドなどが挙げられる。又、高級脂肪酸の金属塩にはステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ラウリル酸亜鉛などが挙げられる。

-21-

20重量部添加するのが好要である。0.5重量部以下では効果がなく、20重量部を超えて含有させると加工性や機械的性の低下を招くので好ましくない。

本発明の樹脂組成物において、本発明の組成物や得られる製品の特性を損なわない範囲で傷付き白化防止剤を添加しても良い。傷付き白化防止剤としては、①鉱油、ワックス、パラフィン類、②高級脂肪酸およびそのエステル、アミドもしくは金属塩、③シリコン、④多価アルコールの部分的脂肪酸エステルまたは脂肪酸アルコール、脂肪酸、脂肪酸アミノ、脂肪酸アミド、アルキルフェノール若しくはアルキルナフトールアルキレンオキサイド付加物の少なくとも1種から選択される。

上記①鉱油、ワックス、パラフィン類としては、プロセスオイルなどの鉱油；マイクロワックス、ポリエチレンワックスなどのワックス類；流動パラフィン、天然パラフィンなどのパラフィン類が挙げられる。

-20-

上記③シリコンとしては、シリコンオイル、シリコンオリゴマー、シリコンゴム、シリコンレジンなどが挙げられるが、特に高級脂肪酸変性シリコンオイルが最も好ましい。

上記④多価アルコールの部分的脂肪酸エステルまたは脂肪酸アルコール、脂肪酸、脂肪酸アミノ、脂肪酸アミド、アルキルフェノール、アルキルナフトールのアルキレンオキサイド付加物としては、上記の脂肪酸、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノパルミテートなどのソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、脂肪酸アミドなどにエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどの縮合物を付加したものである。上記アルキレンオキサイドの炭素数は2~4が適当である。又アルキレンオキサイドの付加率は、エチレンオキサイドでは1~10モル位が適当である。これらは単独で、或は混合して付加させても良い。またランダムブロックであってもよい。

上記傷付き白化防止剤の中でも、オレイン酸ア

-22-

ミド、ステアリン酸アミド、高級脂肪酸アミドおよび高級脂肪酸変性シリコンオイルなどのシリコンが好ましく、特に高級脂肪酸アミドは安価であることから経済的にも有利である。

なお、本発明の難燃性樹脂組成物においては、従来周知の無機充填剤が粉粒体、平板状、針状、球状、中空状、繊維状などの形態で使用でき、具体的には、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、珪酸カルシウム、クレー、珪藻土、タルク、アルミナ、珪砂、ガラス粉、酸化鉄、金属粉、三酸化アンチモン、グラファイト、炭化珪素、窒化珪素、シリカ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、カーボンブラックなどの粉粒状充填剤、珪母、ガラス板、セリサイト、パイロフィライト、アルミフレークなどの金属箔、黒鉛などの平板状もしくは鱗片状充填剤、シラスパルーン、軽石などの中空状充填剤、ガラス繊維、炭素繊維、グラファイト繊維、ウイスキー、金属繊維、シリコンカーバイト繊維、アスベスト、ウオラストナイトなどの鉱物繊維などが使用でき

-23-

〔実施例〕

以下、本発明を実施例によって詳しく述べるが、本発明の要旨を逸脱しない限り、これらの実施例に限定されるものではない。

（試料作成法）

表1樹脂組成の欄に示す成分配合比でドライブレンドした後、40mm押出機を用い樹脂温度200℃、滞留時間3mm、押出量15kg/hの条件で溶融混練し、ペレタイズした。更に180℃、圧力50kg/cm²で圧縮成形し、厚さ1mmの試料を作成した。

なお、表1中、ポリオレフィンaはエチレンエチルアクリレート（日石化学株式会社製、グレードA1150）、ポリオレフィンbはエチレンビニルアセテート（日石化学株式会社製、グレードV260）、ポリオレフィンcは低密度ポリエチレン（日石化学株式会社製、グレードW2000）、ポリオレフィンdは直鎖状低密度ポリエチレン（日石化学株式会社製、グレードAM1710）であり、反応性化合物eはNポリマー（日石

-25-

る。これら充填剤の添加量は本発明の組成物100重量部に対して、100重量部程度まで添加される。上記添加量が100重量部を超えると成形品の衝撃強度などの機械的特性が低下するので好ましくない。

さらに、本発明においては上記組成物に対し、その使用目的に応じて有機フィラー、酸化防止剤、滑剤、有機あるいは無機系顔料、紫外線防止剤、分散剤、銅害防止剤、中和剤、可塑剤、核剤などを組成物の物性を阻害しない範囲で添加することもできる。

上記構成の本発明になる難燃性樹脂組成物を作るには、ポリオレフィン、水酸化マグネシウム、反応性化合物、および必要に応じて適宜の充填剤、有機フィラー、酸化防止剤などを配合しパンバリーミキサー、加圧ニーダー、混練押出機、二軸押出機、ロールなどの通常の混練機で溶融混練して均一に分散させた後、一般的な方法で成形されたり、マスターバッチなどとして用いられる。

-24-

化学株式会社製、グレードL6100M）、反応性化合物fはオキサゾリンである。

（試験法）

引張強度および伸び；

厚さ1mmの試料から3号ダンベルで打ち抜いた試験片で、テンシロンを用いて引張速度200mm/minの速度で測定した。

酸素指数；

JIS K7201に準拠して行った。

傷付き点；

厚さ1mmの試料から30×150mmの試験片を作成し、R=0.5mmのサファイア針を試料面に垂直に立て、2000mm/minの速度で試料をスライドさせ、そのときの試料が傷付き白くなるときの荷重（g）を傷付き点とした。

耐酸性；

厚さ1mmの試料から3号ダンベルで打ち抜いた試験片を50℃のHCl水液中に10分間浸漬した後の重量減少を測定し、10%未満を○、10～20%を△、20%以上を×とした。

-26-

体積固有抵抗；

J I S K 6 2 7 3 に基づいて試験した。

(試験結果)

試験結果を表 1 に示す。

[発明の効果]

水酸化マグネシウムの大きい粒子の間に細かい粒子が程よく分散するため、従来の無機系難燃性樹脂組成物と同等の機械的強度や可撓性、加工性を保持し、かつ従来の無機系難燃性樹脂組成物に比べて傷付き耐酸性が向上した。これは、表面に水酸化マグネシウムの大きい粒子が突出して基材のポリオレフィンを保護するためと考えられる。

さらに本発明の難燃性樹脂組成物は電気的特性にも優れていることから、架橋されて、あるいは架橋されずに、電線、ケーブルなどの電気絶縁材料、外被材などの電気材料としても用いることができる。特に、腐食ガス量を規定している原子力研究所を初めとした各種発電プラント用ケーブル、化学、鉄鋼、石油などのプラント用ケーブル、耐熱電線や一般家屋配線などの高度な難燃性

表-1

		実 施 例										比 較 例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	
樹 脂 組 成	a	85	100	85	85	85	-	-	100	85	85	100	100	100	
	b	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	
	c	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	
	d	15	-	15	15	15	-	-	-	15	15	-	-	-	
	e	5	5	5	-	-	5	5	-	5	5	5	5	5	
	f	-	-	-	-	3	-	-	3	-	-	-	-	-	
	<3 μ wt%	6	6	10	6	6	10	10	6	6	60	-	-	60	
	3-15 μ wt%	87	87	75	87	87	75	75	87	87	40	85	85	40	
	15-50 μ wt%	7	7	15	7	7	15	15	7	7	-	15	75	-	
	合 計	100	120	100	100	100	120	120	120	60	100	120	120	120	
樹 脂 特 性	MFR g/10分	0.15	0.12	0.17	0.55	0.16	0.11	0.14	0.13	0.20	0.17	0.18	0.22	0.14	
	引張強度 kgf/cm ²	135	125	132	120	132	127	122	121	162	132	88	76	125	
	伸び %	600	620	610	580	590	640	600	610	650	640	510	420	650	
	酸素指数	27.5	28.5	27.5	27.5	27.5	28.0	28.0	28.5	24.5	27.5	26.5	26.0	28.5	
	溶つぎ点 g	600	500	600	500	600	500	500	500	700	500	400	400	400	
	耐熱性	O	O	O	Δ	O	O	O	O	O	Δ	Δ	Δ	X	
	体積固有抵抗 0 \cdot cm \times 10 ⁻⁴	7	4	7	7	7	3	8	4	8	7	4	4	4	

を要求される場所で好適に使用される。

しかも、本発明に使用する整粒された水酸化マグネシウムは、天然に産出するブルース石を粉碎することによって得ることができると共に、アニオン系界面活性剤やカップリング剤などによる特別の表面処理を必要としないので、従来の合成法により製造した微粒子からなる水酸化マグネシウムと比較して低コストで入手できる利点がある。

従って、上記したように優れた難燃性と熱可塑性を備えた樹脂組成物を比較的低コストで製造できるようになったことは、時代のニーズにマッチするものであり、フィルム、シート、パイプなどの押出成形品あるいはマスターバッチなどとして利用され、繊維、電気、電子、自動車、船舶、航空機、建築、土木などの分野で、パネル、包装梱包資材、電気・電子部品、自動車部品、家具、家庭用品などとして幅広く用いることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は水酸化マグネシウムの粒度分布例を示す説明図である。

A1, A2 …本発明に用いる水酸化マグネシウム、

B …従来使用の水酸化マグネシウム。

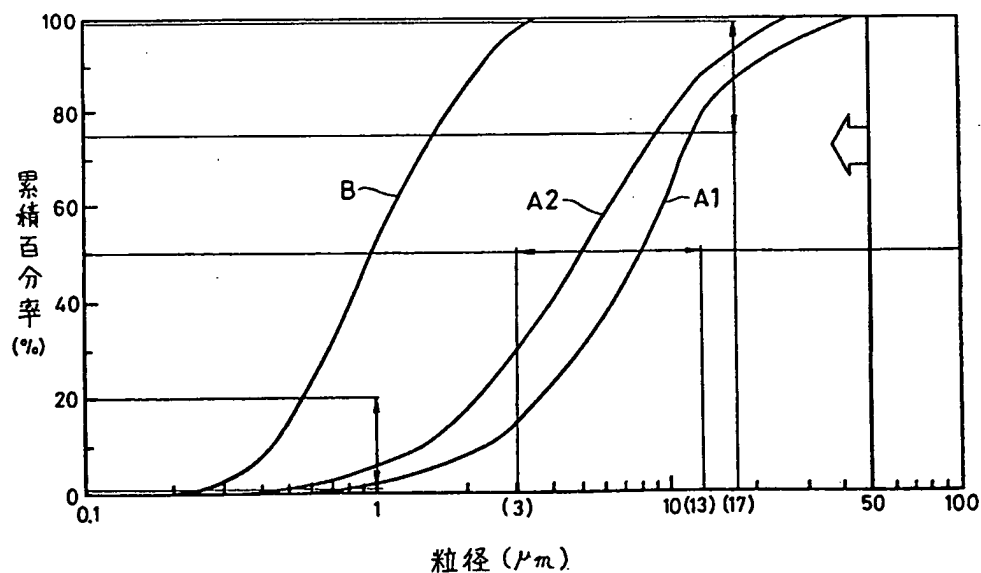
特許出願人 日本石油化学株式会社

代理人 秋 元 輝 雄

同 秋 元 不 二

-30-

第 1 図



手続補正書

平成3年4月28

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成2年 特許願 第27993号

2. 発明の名称

難燃性樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 日本石油化学株式会社

4. 代理人

住所 東京都港区南青山一丁目1番1号

〒107 電話3475-1501

氏名 (6222)弁理士 秋元 輝

5. 補正命令の日付 (自発)

(発送日) 平成 年 月 日

6. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄

明細書の発明の詳細な説明の欄

-1-

粒径が13 μ mを越えると成形時に樹脂の流動性が低下するため、十分に長い時間を掛けて成形しないと種々の欠陥が発生し易くなる。したがって、本発明においては所望の形状を有する成形品を安価に且つ効率良く製造できるように、水酸化マグネシウムの平均粒径は3~13 μ mの範囲のものを使用する。

そして、上記平均粒径に近い1~15 μ mの中粒粉が過半数の55~98wt%を占め、1 μ m未満の微粒粉が1~20wt%、15 μ mを越え50 μ m以下の粗粒粉が1~25wt%となるように整粒して使用される。異常に粗い粒径の水酸化マグネシウムが添加されると、樹脂組成物は均質性を失って成形性が劣化するため、最大粒径は50 μ m以下に抑える必要がある。また、1 μ m未満の微粒粉を添加する狙いは、粗い水酸化マグネシウムの間に適度に分散させて充填、攪拌、成形時などにおける潤滑効果を高めると共にトータルの添加量を増加させるためである。

上記粒度に」を補正する。

(4) 同、第28頁の表-1を別紙の通り補正する。

-3-

7. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲の欄を別紙の通り補正する。

(2) 明細書、第3頁14行目から16行目の「1 μ m未満の微粒粉と17 μ mを越え50 μ m以下の粗粒粉を各々1~20wt%、1~25wt%」を「1 μ m未満の微粒粉を1~20wt%、1~15 μ m以下の中粒粉を55~98wt%、15 μ mを越え50 μ m以下の粗粒粉を1~25wt%」と補正する。

(3) 同、第11頁6行目から第12頁13行目の「微粒粉と17 μ mを越え……そして上記粒度に」を「微粒粉を1~20wt%、1~15 μ mの中粒粉を55~98wt%、15 μ mを越え50 μ m以下の粗粒粉を1~25wt%含有するように整粒されて使用される。

平均粒径を3 μ m以上、特に好ましい粒径を5 μ m以上とする理由は、水酸化マグネシウムをポリオレフィンに配合添加する際の分散性を高めるためであり、従来の微粒子を用いた時と同等の機械的特性、加工性を保持しながら、表面に比較的大きな粒子が存在するため微粒子品に比較して表面付近の水酸化マグネシウムの表面積が小さくなり、耐酸性、傷付き、折り曲げ白化等が良くなる。このような理由から平均粒径は3 μ m以上とするが、平均

-2-

特許請求の範囲

2. 許請求の範囲

(1) ポリオレフィン100重量部に対し、マイクロトラックを用いて測定した平均粒径が3~13 μ mであり、且つ1 μ m未満の微粒粉を1~20wt%、1~15 μ mの中粒粉を55~98wt%、15 μ mを越え50 μ m以下の粗粒粉を1~25wt%含有する水酸化マグネシウムを、40~200重量部添加してなる難燃性樹脂組成物。

(2) 反応性化合物を0.5~20重量部添加してなる第1項記載の難燃性樹脂組成物。

表-1

		実 施 例										比 較 例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	
樹 脂 組 成	a	85	100	85	85	85	-	-	100	85	85	100	100	100	
	b	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	
	c	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	
	d	15	-	15	15	15	-	-	-	15	15	-	-	-	
	e	5	5	5	-	-	5	5	-	5	5	5	5	5	
	f	-	-	-	-	3	-	-	3	-	-	-	-	-	
	平均粒径 μm	6	6	8	6	6	8	8	6	6	0.9	14	6	6	
	粒子A wt%	3	3	8	3	3	8	8	3	3	55	2	3	3	
	粒子B wt%	80	80	77	80	80	77	77	80	80	45	75	80	80	
	粒子C wt%	7	7	15	7	7	15	15	7	7	-	23	7	7	
樹 脂 特 性	合計の重量部	100	120	100	100	100	120	120	120	60	100	120	220	30	
	MFR g/10分	0.15	0.12	0.17	0.55	0.16	0.11	0.14	0.13	0.20	0.17	0.18	0.10	0.44	
	引張強度 kgf/cm ²	135	125	132	120	132	127	122	121	162	132	98	86	189	
	伸び %	600	620	610	590	590	640	600	610	650	640	510	280	750	
	融点 $^{\circ}\text{C}$	27.5	28.5	27.5	27.5	27.5	29.0	28.0	28.5	24.5	27.5	26.5	34.0	19.0	
	腐つき点 g	800	500	600	500	600	500	500	500	700	300	400	100	800	
	耐酸性	O	O	O	Δ	O	O	O	O	O	X	Δ	X	O	
	体積固有抵抗 $0\text{-cm} \times 10^{14}$	7	4	7	7	7	3	8	4	8	4	4	1	9	